

Gewinnungselektrolyse von Zink – ein Modellexperiment zum Verständnis der Prozessketten in Bergbau und Recycling: Vom Erz/Schrott zum Zielmetall

Jochen Brinkmann,^{*,[a]} Petra Sommer^[b] und Jörg Kähler^[c]

Zusammenfassung: Die Technische Universität Clausthal (TUC) ist Partner des Projekts RawMattersAmbassadors@Schools, in welchem Unterrichtseinheiten zum Thema Rohstoffe entwickelt werden. Hier stellen wir ein Experiment zur Zinkelektrolyse vor; es illustriert exemplarisch den Wert von Legierungen und den hohen Energie-, Wasser- und Chemikalieneinsatz zur Darstellung der Metalle. In Schulworkshops werden Prozessketten – vom Erz oder Elektronikschrott zum Metall – erläutert und an Modellexperimentierstationen erlebbar gemacht und in Projekttagen um Werksbesichtigungen (French Process, Norzinco, Goslar) ergänzt.

Stichworte: Galvanostatische Elektrolyse · Korrosionsbeständigkeit einer Blei-Silberlegierung · Sauerstoffüberspannung

Electrowinning of zinc – a model experiment for the understanding of process routes in mining and recycling

Abstract: Clausthal University of Technology takes part in an international consortium RawMattersAmbassadors@Schools. Here we present a new tool kit on zinc electrolysis. It illustrates exemplarily the value of alloys as it shows the high amount of energy-, water- and chemical-consumption in this process. During workshops in schools the process chain – From ore or WEEE to pure metal – will be explained with additional experiments and, in extended versions, through plant visits (French Process, Norzinco, Goslar, Germany).

Keywords: Galvano-static electrolysis of zinc · corrosion resistance of lead-silver alloy · oxygen overvoltage

1. Warum sind Rohstoffe wichtig für uns?

„If you can't grow it, mine it“, lautet ein Spruch der Bergingenieure. Schlüsseltechnologien der Informations- und Kommunikationstechnik, der Energietechnik oder im Leichtbau benötigen häufig seltene, edle oder schwierig darzustellende Metalle, die, oft nur in geringen Mengen, ausschlaggebend für deren Leistungsfähigkeit sind. Gerade die deutsche Volkswirtschaft mit einem hohen Anteil industrieller Arbeitsplätze und einer tiefen Wertschöpfungskette ist auf eine sichere Versorgung mit Rohstoffen angewiesen. Im letzten Jahrhundert waren die Rohstoffpreise bei den meisten Metallen nahezu konstant, wenn man besondere Krisenzeiten wie die beiden Weltkriege und den Ölpreisschock der 1970er Jahre außer Acht lässt. Marktpreise können vermutlich nicht vorab Gefahrensignale geologischer Knappheiten aussenden, die sich frühestens erst in einigen Jahrzehnten zeigen werden [1].

Die Folge war eine Sorglosigkeit, die auch durch die Warnungen des Club of Rome „Die Grenzen des Wachstums“ aus dem Jahr 1973 nicht erschüttert werden konnte. Doch seit der Jahrtausendwende löste das rasante volkswirtschaftliche Wachstum Chinas und weiterer, insbesondere asiatischer Länder einen steilen Anstieg der Rohstoffpreise aus. Dadurch wurde die Debatte, ob die Rohstoffvorräte der Erde für eine wachsende und materiell immer reicher werdende Weltbevölkerung auch in den nächsten 50–100 Jahren reichen werden, neu angefasst.

Die Diskussion entwickelte sich entlang zweier konträrer Grundparadigmen. Vom Austausch der Argumente angetrieben, mussten sie ihre wechselseitig eingeschränkte Gültigkeit erkennen. Zwar ist es unbestreitbar, dass auf einem endlichen Planeten auch die Rohstoffvorräte a priori endlich sein müssen. Aber eine wissenschaftlich sichere, unstrittige Abschätzung, wie groß der Anteil der geologischen Rohstoffreserven, die in bergbaulich nutzbare Ressourcen umgewandelt werden können, und wie lange diese Vorräte angesichts eines sehr wahrscheinlich steigenden Verbrauchs reichen werden, erwies sich als unmöglich. Hierbei belehrt die mitunter aufgegriffene Diskussion ein Blick in die Vergangenheit: Der Ölpreisschock der 1970er Jahre löste damals eine zur heutigen vergleichbare Debatte aus. Marktengpässe konnten durch eine Diversifikation der Bezugsquellen sowie durch eine Substitution knapper Rohstoffe, eine gesteigerte Materialeffizienz und erhöhte Recyclinganstrengungen mittelfristig behoben werden [2].

Die Vertreter des Paradigmas: „Die Vorräte sind endlich!“ mussten erkennen, dass Marktsignale, Technologiesprünge (vom Festnetztelefon zum Satellitentelefon, vom Kupferkabel zum Glasfasernetz), Fortschritte der bergbaulichen Technologien und ein freier Welthandel, um nur einige Einflussfaktoren zu nennen, die zeitlichen Grenzen der Verfügbarkeit eines bestimmten Rohstoffes in unbestimmbare Zeithorizonte verschieben können. Ebenso sehr mussten aber auch die Vertreter des Paradigmas: „Verfügbare Reserven spiegeln nur

[a] J. Brinkmann
Technische Universität Clausthal, Studienzentrum, Kontaktstelle Schule – Universität
Adolph-Roemer-Straße 2a
38678 Clausthal-Zellerfeld
* E-Mail: brinkmann@we.tu-clausthal.de

[b] P. Sommer
Technische Universität Clausthal, Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD)
Erzstraße 20
38678 Clausthal-Zellerfeld

[c] J. Kähler
Technische Universität Clausthal, Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD)
Erzstraße 20
38678 Clausthal-Zellerfeld

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

Marktpreise wider!“ einsehen, dass zwar nicht die geologischen Rohstoffvorräte in diesem Jahrhundert unseren Rohstoffverbrauch limitieren werden, aber Anforderungen des Klima- und Umweltschutzes keinen unbegrenzten Energie- und Chemikalieneinsatz für die Primärrohstoffgewinnung auch sehr kleiner Erzgehalte zulassen werden. Erschwerend kommt hinzu, dass manche wichtige Lagerstättentypen in ariden oder semiariden Gebieten liegen, bei denen Nutzungskonflikte um die Ressource Wasser zwischen Bergbauunternehmen und indigener Bevölkerung angesichts einer solchen Strategie sich eklatant verschärfen müssten, kurz, eine derartige, rein betriebswirtschaftlich motivierte Strategie ist unter ökologischen und ethischen Gesichtspunkten nicht vertretbar [3].

Eine langfristig sichere Versorgung mit Rohstoffen muss daher mehrere Ziele gleichzeitig im Blick behalten: Rohstoffe sollen bergbaulich unter höchsten Standards hinsichtlich Arbeits-, Gesundheits- und Umweltschutz gewonnen und aufbereitet werden. Wenn Rohstoffe, deren Verfügbarkeit stark eingeschränkt ist oder die sich kaum rezyklieren lassen, durch solche ersetzt werden können, die ein ähnliches Eigenschaftsprofil für die geplante Anwendung aufweisen und hinsichtlich der obigen Kriterien besser abschneiden, dann ist eine Substitution möglich und erweitert die Rohstoffbasis. Recycling auf hohem werkstofflichen Niveau leistet ebenfalls einen wichtigen Beitrag zur Rohstoffversorgung.

Die TU Clausthal ist seit 2016 Partner des europäischen Konsortiums “RawMatters Ambassadors@Schools (RM@Schools)”. Das Konsortium entwickelt Unterrichtseinheiten zum Thema der Rohstoffe für Schüler*innen der Altersstufen 10–13 Jahre und 14–19 Jahre. Voraussetzung für die Aufnahme in das Konsortium war der Nachweis von Vorarbeiten auf diesem Gebiet. In den Jahren 2011–2014 förderte die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) den Prototyp des heutigen Recycling-Workshops [4]. Die Unterrichtseinheiten der 13 Universitäten sprechen die Rohstoffsicherung aus den Perspektiven Primärbergbau, Materialeffizienz, Substitution und Recycling an. Sie favorisieren ein aktives, am Experiment orientiertes Lernen. Das Projekt will motivieren, Problemstellungen als Herausforderungen an Intellekt und Kreativität zu verstehen, und jungen Menschen die Studien- und Berufsmöglichkeiten in den damit verbundenen Branchen nahebringen. Um eine aktive Auseinandersetzung mit den Fragestellungen zu fördern, sollen die Schüler*innen Gleichaltrigen ihre Einsichten in multimedialer Form präsentieren. Die kreativsten Herangehensweisen der jugendlichen Rohstoffbotschafter – daher der Name des Projekts – werden nach Bologna eingeladen, ihre Ergebnisse in einer Ausstellung und in Vorträgen vorzustellen.

Das Projekt flankiert die Knowledge Innovation Community RawMaterials, kurz KIC RawMaterials des European Institute of Technology (EIT), in welchem sich rund 120 europäische Forschungseinrichtungen und Unternehmen zusammengeschlossen haben. Die TU Clausthal ist mit vielen Projekten ein aktiver Partner in der Forschung und bringt in dieses Projekt der Öffentlichkeitsarbeit, welches von Dr. Armida Torregiani vom nationalen italienischen Forschungszentrum CNR in Bologna geleitet wird, den Schulworkshop ihres ‘Flying Science Circus’ zum Recycling von Elektronikschrott ein. Unser Workshop will Schüler*innen Sinn und Methodik des Elektronikschrottrecyclings im Vergleich zur Primärgewinnung von Metallen vermitteln.

Viele der Recycling-Verfahren kommen aus der bergbaulichen Aufbereitungstechnik: Physikalische und chemische Eigenschaften von Stoffklassen oder einzelnen Elementen des Periodensystems werden als ‘Angelhaken’ zur Separation eingesetzt. Gewinnungselektrolysen werden im Recycling beispielsweise bei Nickel und Kobalt eingesetzt [5]. Um die chemisch/

physikalischen Prinzipien des Gewinnungselektrolyse-Prozesses im Schulunterricht illustrieren zu können, wählen wir ein weniger giftiges Metall: Zink.

Gleichzeitig ermöglicht uns das Experiment am Beispiel unserer eigenen Region, eines Erzes der Grube ‘Hilf Gottes’ aus Bad Grund (in Betrieb bis 1992), den Platz der Zinkelektrolyse in der Prozesskette der bergbaulichen Aufbereitung von Blei-Zinkerzen darzustellen. Nach dem trockenen Verfahren, bei welchem in einem Gebläseschachtofen bei 1.100–1.300 °C fein gemahlene Kohle mit Zinkoxid versetzt wird, werden industriell heute nur noch wenige Prozent hergestellt [6].

Kontrastierend ergibt sich, wie Recycling unter günstigen Bedingungen die Prozesskette abkürzen kann und somit Energie und Chemikalien einspart: Die CO₂-Emissionen der Zinkproduktion aus zinkhaltigen Schrotten sind um rund 17% geringer im Vergleich zur Zinkdarstellung aus Primärrohstoffen (Abb. 1 und Abb. 2) [7].



Abb. 1: Bergbauliche Prozesskette der Zinkgewinnung – Jeder Schritt ist mit Energie-, oft mit Chemikalieneinsatz, Abwässern oder Abgasen verbunden



Jochen Brinkmann studierte von 1979 bis 1987 Philosophie und Geschichte an den Universitäten Münster, Bonn und Köln und schloss das Studium mit dem Magisterexamen ab. Nach verschiedenen beruflichen Stationen leitet er seit 2005 die Kontaktstelle Schule-Universität der Technischen Universität Clausthal und gründete in enger Kooperation mit vielen Clausthaler Instituten den ‘Flying Science Circus’, der mit Experimental-Workshops den naturwissenschaftlichen Unterricht in den Oberstufenkursen an Gymnasien und Berufsbildenden Schulen ergänzen kann.



Petra Sommer absolvierte nach dem Abitur 1986 eine Ausbildung zur Chemielaborantin bei der Harz Metall GmbH in Goslar-Oker. Seit 1991 ist sie am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik als Leiterin des Chemischen Laboratoriums tätig und entwickelt und betreut die Analytik für Forschungsvorhaben, zum Beispiel zum Leuchtstoffrecycling, zur Rückgewinnung von Lithium aus Akkumulatoren, wie auch zum Recycling von NdFeB-Magneten.



Jörg Kähler studierte von 1971 bis 1977 Chemie an der TU Berlin. Nach der Promotion 1984 wurde er wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Berlin. 1989 wechselte er an die TU Clausthal. Der Schwerpunkt der Forschung lag auf der nasschemischen Gewinnung von Metallen in reiner Form. Beispiele sind die Gewinnung von Molybdän und Rhenium aus Flotationskonzentraten, die Aufbereitung von Phosphatierschlamm, die Rückgewinnung von Zink aus Stahlwerksstäuben und das Recycling von Seltenerdmetalleuchtstoffen.

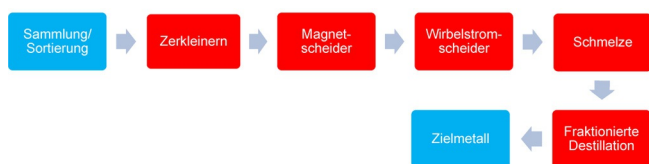


Abb. 2: Beispielhafte Prozesskette im Zink-Recycling

Vom 4.–6. Juni 2018 fanden die Recyclingprojekttag mit dem Chemieleistungskurs von Christoph Ochs, Gymnasium Ernestinum Rinteln, statt. Die aufwendige bergbauliche Prozesskette der Zinkgewinnung wurde zunächst theoretisch erörtert, um die ökonomischen und ökologischen Vorteile des Recyclings aufzuzeigen. Im Anschluss wurden die bergbaulichen Prozessschritte der Flotation eines Blei-Zinkerzes, der Röstung, am Beispiel des Eisensulfids und der Gewinnungselektrolyse von Zn^{2+} -Ionen im Chemischen Laboratorium des Instituts für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik mit den Schüler*innen in Gruppenarbeit durchgeführt.

Die bergbaulichen Schwermetallkontaminationen des historischen Oberharzer Bergbaus auf Silber, Blei und Zink sind bis heute mit Schwermetallfahnen in den Sedimenten der Oker bis nach Braunschweig und in der Leine bis Hannover nachweisbar [8]. Und was in früheren Zeiten in Deutschland zu gesundheitlichen und Umweltbelastungen führte, schädigt heute, da der Bergbau in Deutschland eingestellt wurde und die deutsche Volkswirtschaft ihre metallischen Rohstoffe importieren muss, Menschen in weit entfernten Ländern, so in China [9].

Die Rohstoffsicherung wird aber auch in Zukunft nicht ohne einen unter ökologischen und politisch/sozialen Gesichtspunkten deutlich verbesserten Primärbergbau möglich sein können, weil Metall-Recycling die Primärerzgewinnung nie vollständig ersetzen können. Wenn Gehalte der Zielmetalle im Schrott zu gering sind oder die Stoffeigenschaften verschiedener Zielmetalle in einem Abfallgemisch zu ähnlich sind, ist eine pyro- oder hydrometallurgische Trennung kaum noch möglich; ja, ein Recycling „um jeden Preis“ hätte einen höheren ökologischen Schaden zur Folge als die Gewinnung des Zielmetalls aus seinen Erzen [10]. Aber auch ein zukünftig umweltschonender Primärbergbau wird aufgrund der natürlichen Mineralvergesellschaftung in den Ausgangserzen nie frei von Abfallstoffen sein können [11]. Daher werden auch der beste Primärbergbau und ein hochwertiges Recycling die Aufgabe einer nachhaltigen Rohstoffsicherung nicht alleine bewältigen können. Stichworte sind die hier nicht weiter verfolgten Themen der Materialeffizienz und Substitution.

Die Schüler*innen sollen sich angesichts der Probleme nicht erschrecken abwenden von der Thematik, sondern angezogen von der Vielfalt der möglichen, sich ergänzenden Lösungsansätze sehen: „Da ist ja eine Aufgabe dabei, die meinen Interessen und Begabungen entspricht!“ In diesem Sinne erweitert das europäische Schulprojekt den Horizont des bisherigen Recycling-Workshops. Wir wollen diese Querbezüge in unserem Recycling-Workshop erlebbar werden lassen.

Die Gegenüberstellung von Bergbau- und Recyclingroute bei der Gewinnung eines Zielmetalls zeigt die Notwendigkeiten beider Wege. Sie dient als Vorbereitung zur Werksbesichtigung der Norzinc GmbH in Goslar-Harlingerode. Die Norzinc GmbH setzt als Einsatzstoffe u.a. alte Dachrinnen und Oberschlacken ein, welche auf thermischem Wege in einer fraktionierten Destillation (French Process) gewonnen werden. Im Recycling-Workshop an Schulen in sechs Unterrichtsstunden werden eingangs die Bedeutung der Rohstoffe für Schlüsseltechnologien, unterlegt mit Handexperimenten, dargestellt und mögliche drohende Versorgungsengpässe bei

Primärrohstoffen in Zukunft aus geologischer, wirtschaftlicher und politisch/sozialer sowie unter Energie-, Wasser- und Umweltschutzgesichtspunkten erläutert. Sodann können an Experimentierstationen physikalische und chemische Trennmethode an Modellsubstanzen von den Schüler*innen ausprobiert werden. Es stehen Experimentierstationen zur Siebung, Dichtentrennung, Magnetscheidung, Wirbelstromscheidung, zur selektiven Flotation am Beispiel eines Blei-Zinkerzes, zur Laugung, Fällung, zu Anionen- und Kationenaustauschern und nun auch zur Gewinnungselektrolyse zur Verfügung. Die einfache Flotation wird im Papierrecycling eingesetzt, die chemisch komplexere selektive Flotation bisher nur in der bergbaulichen Aufbereitung. Wichtig ist uns, um das Interesse der Schüler*innen zu wecken, dass die Prinzipien verstanden werden. Inwieweit dann eine bestehende Stofftrennungstechnologie der Primärrohstoffgewinnung auf einen andersartigen ‚Stoffcocktail‘ in der Sekundärrohstoffgewinnung, dem Recycling, mit Verfahrensanpassungen angewandt werden kann, wird die Forschung zeigen. Der Wirbelstromscheider, ursprünglich von Thomas Edison für die bergbauliche Goldgewinnung 1889 patentiert, hat erst rund hundert Jahre später Eingang in die Aufbereitung von Elektroschrott gefunden. Pyrometallurgische Prozessschritte können nicht in unserem Schul-Workshop vorgeführt werden. Die Werksbesichtigung bei der Norzinc GmbH ermöglicht den letzten Prozessschritt des Zinkrecyclings kennen zu lernen.

2. Die industrielle Zinkelektrolyse – der finale Prozess-Schritt der Primärzinkgewinnung

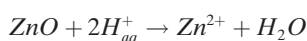
Auf dem Weg vom Erz zum Metall stellt die Elektrolyse von Zn^{2+} -Ionen aus 2 M Schwefelsäure den letzten Prozessschritt dar. Betrachten wir die Kette von Anfang an: Zuerst werden die geförderten Erze zerkleinert, sodann in zwei Stufen in Schwimm-Sinktrennungen von einem Großteil der tauben Gangart getrennt. Als taube Gangart werden in der Fachsprache nicht Erz führende Gesteine bezeichnet. Nach einer weiteren Aufmahlung bis in den μm -Bereich können Blei- und Zinksulfid selektiv flотиert werden. Als Bodensatz bleibt die Gangart zurück. Anschließend wird das Zinksulfid-Konzentrat bei 900°C ‚geröstet‘ und so in die oxidische Bindungsform überführt. Aus dem Röstgut wird ZnO mit 2 M Schwefelsäure ausgelaugt, vom Laugungsrückstand abgetrennt und in einem Temperaturfenster von $35\text{--}40^\circ\text{C}$ elektrolysiert. Der Elektrolyt enthält 1 mol/l Zn^{2+} -Ionen und wird umlaufend gepumpt, sodass in den Elektrolysezellen der Gehalt an Zn^{2+} -Ionen von $60\text{--}70\text{ g/l}$ nicht unter 50 g/l fällt. Die Elektrolyse wird galvanostatisch bei Stromdichten zwischen $400\text{--}880\text{ A/m}^2$ betrieben. Nur bei konstanter Stromstärke und bekanntem Wirkungsgrad der Anlage kann vorhergesagt werden, wann die erwünschte Zinkschichtdicke erreicht sein wird. Alle 24 bis 48 Stunden werden automatisiert jeweils die Hälfte der vorzugsweise aus Aluminium bestehenden Kathodenbleche herausgehoben und die anhaftende Zinkschicht mechanisch gestrippt. Spurengehalte an Eisen, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon und Germanium müssen kontrolliert werden, weil sie den Wirkungsgrad mindern und die Reinheit beeinträchtigen. Sie können als Begleitminerale in den Ausgangserzen enthalten sein. In industriellen Anlagen beträgt der Energieverbrauch 3400 kWh/t Zink und für die Gesamtanlage $4000\text{--}4250\text{ kWh/t}$ Zink [12].

3. Zinkelektrolyse

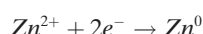
Unser Experiment beleuchtet ein spezielles Problem der industriellen Zinkelektrolyse: die Auswahl eines geeigneten Anodenmaterials. Die Anode soll inert sein mit dem Ziel, Ano-

denschlamm und Verunreinigungen des kathodisch abgeschiedenen Zinks zu vermeiden. Die Abhängigkeit der Höhe der Sauerstoffüberspannung vom gewählten reinen Anodenmaterial veranschaulicht der von Witt [12] beschriebene Versuch 17. Hieran anschließend zeigt unser Experiment, wie ein Anodenmaterial im Sinne der oben genannten Anforderungen verbessert werden kann, indem wir zwei unterschiedliche Blei-Anodenmaterialien für die Zinkelektrolyse einsetzen und anschließend auf ihr Verhalten als Kathodenmaterial in einer Starterbatterie testen. Die Nordenhamer Pb-Anode enthält als Legierungsbestandteil 0,53 % Ag, die Dachdecker-Blei-Anode nur 0,0013 % Silber. Dachdecker-Blei wird unter dem Handelsnamen ‚Saturnblei‘ geführt, enthält als Legierungselement Kupfer zu einem Massenanteil von 0,0006 % weist eine sehr gute Verformbarkeit auf und ist witterungsbeständig. Der Ausgang des Batterieexperiments wird zeigen, warum eine Pb/Ag-Anode der reinen Pb-Anode hinsichtlich ihres Anforderungsprofils in der Zinkelektrolyse überlegen ist.

Aus wässrigen Lösungen werden Metalle elektrochemisch im Allgemeinen in schwefelsauren Lösungen abgeschieden. In unserem Fall wird das zuvor durch eine Röstung in die oxidierte Form gebrachte Zinkerz nach



mit der Säure aufgeschlossen. Die vereinfachte Abscheidungsreaktion an der Kathode lautet:



Versuch 1

Geräte: Glasrog als Elektrolysezelle, Halter für Plattenelektroden (mögliche Bezugsquelle: Phywe, Göttingen) zwei unterschiedliche Bleilegierungen als Anode, zur Verfügung gestellt von der Zinkhütte Nordenham GmbH und bearbeitet von der TU Clausthal in den Maßen: 76 mm × 40 mm × 1 mm: a) Dachdeckerblei-Anode, b) Pb/Ag-Anode, Zinkhütte Nordenham GmbH, 2 Aluminium-Elektroden als Kathoden, 76 mm × 40 mm × 1 mm (mögliche Bezugsquelle: Phywe, Göttingen), Alkoholthermometer, Präzisionswaage, Labornetzgerät DIGI 30–5 0–30 V/0–5 A, Stoppuhr

Chemikalien: ZnO, 1 mol/L, H₂SO₄ ⚠, 2 mol/L, dest. H₂O

Vorbereitungen: Die Aluminium-Elektrode wird vor ihrem Einsatz poliert, und die Oberfläche der Blei-Elektroden wird unter einem Abzug in Petrischalen mit konz. HNO₃ mit einem Gummiwischer gereinigt und die Lösung in die Säureabfälle gegeben. Bei der Herstellung der Elektrolytlösung unbedingt die Reihenfolge (Exothermie) beachten: Zuerst die für 1 mol/L abgewogene Masse ZnO vorlegen, sodann mit der für 1 mol/L ZnO erforderlichen Menge dest. H₂O suspendieren und dann die für 2 mol/L H₂SO₄ erforderliche Menge an H₂SO₄ ⚠ zusetzen (exotherme Reaktion). Die Blei- und die Aluminium-Elektrode werden jeweils vor und nach der Zinkelektrolyse gewogen. Zur Vorbereitung unserer Zinkelektrolyse werden am Labornetzgerät Anode und Kathode kurzgeschlossen und der Spannungsregler soweit hochgedreht, bis das rote Strombegrenzungslämpchen aufleuchtet. Dann wird am Stromregler die gewünschte Stromstärke eingestellt. Geeignet ist eine Stromstärke, die eine Stromdichte von 500 A/m² ergibt; dies entspricht einem möglichen industriellen Fall. Die am Stromregler eingestellte Stromstärke muss sich nach der mit Elektrolyt benetzten Oberfläche der Elektroden richten. Anschließend wird der Spannungsregler auf null zurückgestellt.

Durchführung: Wenn die angesetzte Lösung auf 40 °C abgekühlt ist, wird die Elektrolysezelle befüllt, das Labornetzgerät eingeschaltet und der Spannungsregler bis zur voreingestellten

Strombegrenzung hochgedreht. Wir empfehlen als Elektrolysezeit 30 Minuten. In dieser Zeit wird sich eine leicht messbare Masse Zink auf der Aluminium-Kathode abscheiden. Bei einer längeren Elektrolysezeit wird die Konzentration von Zn²⁺-Ionen unter 0,8 mol/L sinken und dadurch der Wirkungsgrad sinken. Wir elektrolysieren je einmal mit der Nordenhamer- und der Dachdeckerblei-Elektrode. Nach der Elektrolyse werden die Elektrolysezellen auseinandergebaut und die Blei-Elektroden mit destilliertem Wasser gereinigt und anschließend getrocknet. Die Blei-Elektroden müssen mit Latex-Handschuhen angefasst werden. Die Dachdecker-Blei-Elektrode entwickelt unter der halbstündigen Elektrolyse eine feste PbO₂-Schicht, welche als reproduktionstoxisch eingestuft wird (Abb. 3).



Abb. 3: Dachdeckerblei-Anode und Aluminium-Kathode nach der Elektrolyse

Beobachtung: Wir müssen nun die Stoppuhr gleichzeitig mit dem Labornetzgerät betätigen und können so mithilfe des Faraday'schen Gesetzes:

$$Q = \int_0^{\Delta t} I(t) dt = zFn = \frac{m}{k} \text{ und } k = \frac{M}{zF} \text{ nach Umstellung: } \frac{MI\Delta t}{zF} = m$$

Q Ladungsmenge in C=As, I Strom in A, t Zeit in s, F Faraday-Konstante in Cmol⁻¹, n abgeschiedene Stoffmenge in mol, z Zahl der übergehenden Elektronen je Formeleinheit, m Masse in g, k elektrochemisches Äquivalent in gC⁻¹, M molare Masse in gmol⁻¹

die maximal abscheidbare Masse errechnen, weil die aus einem Elektrolyten abgeschiedene Stoffmasse zur durchgeflossenen elektrischen Ladungsmenge im proportionalen Verhältnis steht, sofern keine verlustbehafteten Nebenreaktionen auftreten. Aus der Differenz der Massen der Aluminium-Kathode vor und nach der Elektrolyse ergibt sich die tatsächlich abgeschiedene Masse der Zinkschicht und, ins Verhältnis gesetzt zur maximal abscheidbaren Masse, der Wirkungsgrad.

Auswertung: Nun wollen wir die Unterschiede zwischen der Original-Elektrode aus der realen industriellen Zinkelektrolyse-Anlage in Nordenham und der Dachdecker-Blei-Elektrode bestimmen:

Die Korrosionsrate der Dachdecker-Blei-Anode ist erheblich höher, ersichtlich am rötlich-braun getrübbten Elektrolyten nach Ende unserer Elektrolyse, während hingegen der Elektrolyt bei Elektrolysen mit der Nordenhamer Elektrode klar bleibt. Beobachtet werden kann dieser Unterschied beim Ausleeren des Elektrolyten nach der Elektrolyse in den Säureabfallbehälter.

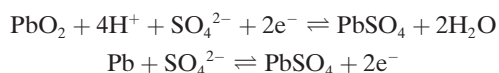
Die Bestimmung der Wirkungsgrade unserer beiden Elektrolysen wird hinsichtlich der beiden Blei-Anoden keine signifikanten Unterschiede ergeben.

Entsorgung: Der Elektrolyt wird in einen Säureabfallbehälter gegeben.

4. Elektrodenreaktionen bei der Zinkelektrolyse und beim Test in der Starterbatterie

Die chemischen Unterschiede der durch die Elektrolyse visuell veränderten Oberfläche unserer Anoden sollen in einem weiteren qualitativen Experiment bestimmt werden. Für den Fall, dass sich eine PbO_2 -Schicht gebildet hat, sollte die Anode in der Elektrolyse, nun aufgefasst als aktive positive Masse, zusammengebaut mit einer Pb-Elektrode als Anode in einer Starterbatterie, eine Spannung von etwa 2,04 V entwickeln. Wir werden sowohl die Nordenhamer Elektrode als auch die Dachdecker-Blei-Elektrode in dieser Anordnung testen. Bei einer Starterbatterie besteht die positive aktive Masse aus PbO_2 , die negative aktive Masse aus Pb, Elektrolyt ist 33%-ige wässrige Schwefelsäure.

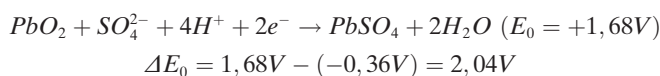
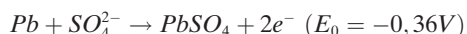
Zellreaktion



Gesamtreaktion



Nach dem Aufstellen der Reaktionsgleichung sollen die Schüler*innen mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe die Potentialdifferenz, also die zu erwartende elektrische Spannung ermitteln:



Versuch 2

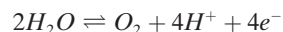
Geräte: Glastrog als Batteriezelle, Halter für Plattenelektroden, Nordenhamer Blei-Anode nach ihrem Einsatz in der Zinkelektrolyse – in der Batterie als Kathode aufgefasst, Dachdecker Blei-Anode nach ihrem Einsatz in der Zinkelektrolyse – in der Batterie als Kathode aufgefasst, je eine frische Dachdecker-Blei-Elektrode als Anode eingesetzt, vier Kupferkabel mit Bananensteckern und Krokodilklemmen, grüne LED, Multimeter

Chemikalien: 33%-iger schwefelsaurer Elektrolyt in dest. H_2O

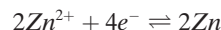
Durchführung: Nach dem Befüllen der Batteriezellen mit dem 33%-igen schwefelsauren Elektrolyten wird die grüne LED angeschlossen und die sich einstellende Spannung gemessen.

Beobachtung und Auswertung: Um Neugier und Motivation der Schüler*innen zu wecken, ist es sinnvoll, zuerst die Dachdecker-Blei-Elektrode als Kathode zu testen. Mit ihr wird sich eine Spannung von etwa 2,4 V einstellen und die grüne LED wird mindestens 30 Minuten leuchten. Dabei wird die Spannung langsam abnehmen. Bei etwa 1,7 V wird die LED verlöschen. Dieser Befund sollte mit Ihren Schüler*innen kritisch befragt werden: Kann es sein, dass eine Blei-Anode, welche sich in dieser Weise durch die Gewinnungselektrolyse verändert, im realen Betrieb verwandt wird? In der Zink-Elektrolysezelle wurde Blei der Anode (Dachdeckerblei!) an der Oberfläche in die Oxidationsstufe +IV oxidiert und nun, eingesetzt als Kathode in der Starter-Batterie, zu Bleisulfat mit der Oxidationsstufe +II reduziert. Aufgrund der sich gegenüber der Pb-Anode einstellenden Zellspannung von 2,4 V vermuteten wir, dass es sich um PbO_2 handeln könnte. Wenn aber bei der Zinkelektrolyse Blei, wenn auch nur in einem sehr kleinen

Ausmaße im Vergleich zur im gleichen Zeitraum kathodisch abgeschiedenen Zinkmenge, anodisch zu PbO_2 oxidiert würde, wäre die Bleianode nicht inert, unterläge einer deutlichen Korrosion und müsste öfters ausgetauscht werden. Die Ursache für dieses Verhalten ist die erwähnte hohe Überspannung des Sauerstoffs an reinem Blei. Erwünscht ist hier jedoch anstelle der fortschreitenden PbO_2 -Bildung die katalysierte Wasserzerersetzung unter anodischer Sauerstoffbildung gemäß



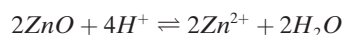
bei gleichzeitiger kathodischer Zinkabscheidung gemäß



Diese Reaktionen können theoretisch beliebig lange ablaufen, solange regelmäßig

- das abgeschiedene Zink entnommen,
- der gebildete Sauerstoff abgeführt,
- die gebildete Säure in einem Teilstrom entnommen und
- die Konzentration an Zink durch Lösen von ZnO mit Säure wieder erhöht wird.

Hierbei muss nicht einmal das elektrolytisch zersetzte Wasser ergänzt werden, da beim Lösen von ZnO mit Säure genau diese Menge an Wasser entsteht:



Der Test der Nordenhamer Blei-Anode aus der Zinkelektrolyse (Abb. 4), jetzt eingesetzt als aktive positive Masse in der ‚Starter-Batterie‘, ergibt einen aussagekräftigen Negativ-Befund: Die Batteriezelle wird nur eine Spannung von 0,4–0,6 V liefern und die LED nicht leuchten. Wir interpretieren es als ein qualitatives Indiz dafür, dass in dieser Elektrode die Bildung einer Randschicht aus PbO_2 nahezu nicht auftritt.

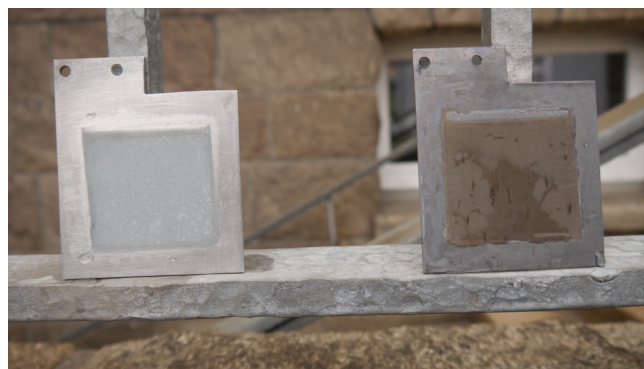


Abb. 4: Nordenhamer Blei-Anode und Aluminium-Kathode nach der Zinkelektrolyse

Ein Blick in die wissenschaftliche Literatur bringt die Aufklärung: In der metallurgischen Forschung wurde die Legierungszusammensetzung unlöslicher Elektroden für die Gewinnungselektrolyse untersucht. Durch eine Legierung mit 0,5% Ag wird die Überspannung (kinetische Hemmung) gegen die O_2 -Bildung gesenkt und daher kaum PbO_2 gebildet. Die Pb/Ag-Legierung ist korrosionsfest, weil sich auf ihr eine dichtere PbO_2 -Schicht bildet. Daher ist die Korrosionsrate im Vergleich zu einer reinen Pb-Anode deutlich reduziert. So entsteht weniger Anodenschlamm, und gleichzeitig ist die abgeschiedene Zinkschicht weniger mit Pb verunreinigt (<0,01%). Die Legierung erschwert die Auflösung von Pb zu Pb^{2+} und weist eine höhere Leitfähigkeit auf [13,14].

Das Batterie-Experiment liefert mit den geschilderten Befunden Indizien für die Hypothese, im Falle der Dachdeckerblei-Anode müsse es sich um eine PbO_2 -Korrosionsschicht han-

deln, welche in der Pb/Ag-Legierung der Nordenhamer Elektrode nur stark vermindert auftrat. Daher gilt sie als ‚technisch inert‘.

Würden Dachdeckerblei und die Pb/Ag-Legierung zusammen in einem Recyclingprozess eingeschmolzen, wäre die besondere Eigenschaft (reduzierte Sauerstoffüberspannung) verloren. Unser Beispiel zeigt, wie wichtig eine qualitätsgerechte Sortierung im Vorfeld des Recyclings ist, um eine hochwertige werkstoffliche Verwertung zu ermöglichen.

5. Sauerstoffnachweis „Blue-Bottle-Versuch“

Wir suchten nun einen Weg, die aufgrund der Wasserzersetzung entstehende Sauerstoffbildung nachzuweisen. Dafür wurde die randvoll gefüllte Elektrolysezelle abgedichtet und die entstehenden Gase in eine Mn^{2+} -Lösung eingeleitet. Doch die erhoffte Durchoxidation zum Braunstein fand nicht statt. Eine Anpassung des Blue-Bottle-Versuches, bei dem gelöstes Methylenblau mit Glucose zunächst zur farblosen Leukoform reduziert und dann mit Sauerstoff zu dessen Nachweis wieder zu Methylenblau oxidiert wird, brachte die Lösung.

Versuch 3

Geräte: Erlenmeyerkolben, Teflonschlauch, der in eine luftdicht mit einem Stopfen abdichtbare Elektrolysezelle und am anderen Ende in den Erlenmeyerkolben mit der angesetzten Blue-Bottle-Lösung in Leukoform eintaucht.

Chemikalien: Die folgenden Mengenangaben sind für einen 50 mL Blue-Bottle-Versuch abgestimmt: 0,625 g NaOH-Plätzchen, 5 g Glucose, 50 mL dest. H_2O , 0,625 g von einer zuvor angesetzten Methylenblau-Lösung (0,2 g auf 100 mL dest. H_2O)

Durchführung: Aus der abgedichteten Elektrolysezelle leitet ein Teflonschlauch die aufsteigenden Gase in einen Erlenmeyerkolben mit der Methylenblaulösung in Leukoform, die dabei zum Methylenblau oxidiert (Abb. 5).

Die folgende Aufnahme ist vor dem Start einer erneuten Zinkelektrolyse aufgenommen. Vom vorherigen Versuch hängt eine Gasblase im Schlauch, während die Lösung von der Glucose reduziert wurde. Man erkennt deutlich die Blaufärbung am Rande der Blase (Abb. 6).

Aber jede aufsteigende Blase versetzt beim Platzen die Wasseroberfläche in Wellenbewegungen und regt den Stoffaustausch mit der Umgebungsluft an, was sich in einer Blaufärbung

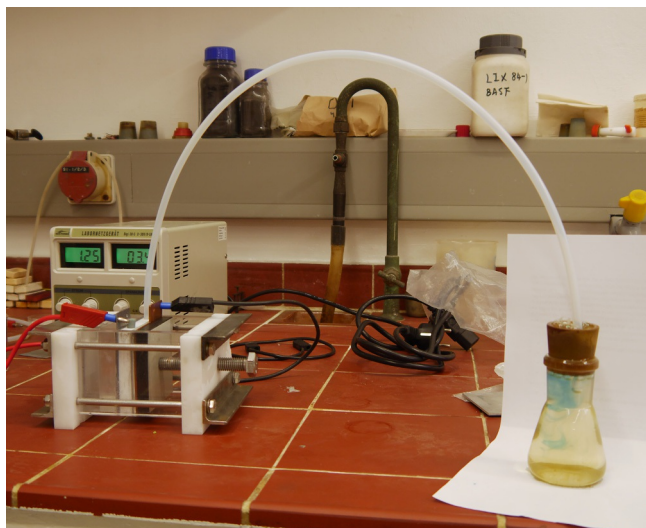


Abb. 5: Nachweis der Wasserzersetzung und Sauerstoffbildung in der Zinkelektrolyse

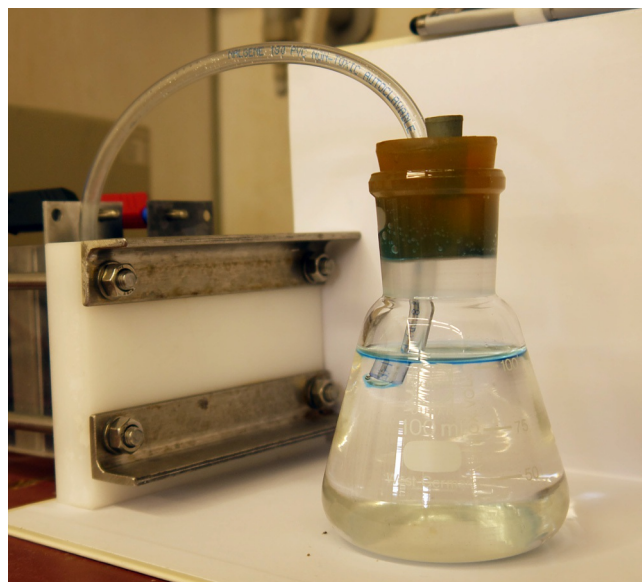


Abb. 6: Wieder einsetzende Blaufärbung der Lösung am Rande der Gasblase

ung ausgehend von der Wasseroberfläche zeigt. Wir haben daher den ursprünglichen Aufbau so modifiziert, dass der Stopfen die Wasseroberfläche direkt berührt und so fast nur die zerplatzende Blase den Luftsauerstoff in die Flüssigkeit einträgt.

6. Zusammenfassung

Das Experiment verknüpft – an einer Perlenschnur über die wieder verwandten Elektroden – die Gewinnungselektrolyse mit einer galvanischen Zelle („Starterbatterie“) und illustriert die Bedeutung von Legierungen: kleiner Unterschied, große Wirkung. Der Wirkungsgrad einer Elektrolyse wird bestimmt und die Sauerstoffbildung der Wasserzersetzung als Elektronen liefernde Energiequelle des Prozesses optisch sichtbar gemacht. Gewinnungselektrolysen werden in Primärrouten wie zum Beispiel beim Zn oder in Sekundärrouten wie zum Beispiel bei Co und Ni eingesetzt. Die Gegenüberstellung primärer zu sekundärer Zink-Prozessroute erlaubt, die energetischen und ökologischen Vorteile des Recyclings hervorzuheben.

Über das Faraday'sche Gesetz: $\frac{mQ}{zF} = m$ ist der Energieaufwand dieses letzten Prozessschrittes aufgrund der Proportionalität von durch den Elektrolyten geflossener Ladungsmenge zu abgeschiedener Stoffmenge unmittelbar einleuchtend. Weil geeignete Elektroden für die hier beschriebenen Experimente, wie eine Anfrage bei einem weltweit führenden Hersteller von Lehr- und Lernmitteln im naturwissenschaftlichen Bereich ergab, nicht in einer immer gleichbleibenden exakten Zusammensetzung geliefert werden können, sollen die Elektroden in Kürze in Eigenanfertigung, dank freundlicher Unterstützung der Zinkhütte Nordenham und des Instituts für Metallurgie, Schulen, verbunden mit Hintergrundinformationen und Experimentanleitungen, im Rahmen des RMAmbassadors@Schools-Projekts zur Verfügung gestellt werden. Weiterführende Schulen können zur Ergänzung ihres naturwissenschaftlichen Unterrichts in der Oberstufe den ‚Flying Science Circus‘ kostenfrei für diesen und weitere Workshops einladen.

Danksagung

Wir danken Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz und Dr.-Ing. Heiner Grimm, Institut für Chemische und Elektrochemische Verfah-

renstechnik und Dr. Wilfried Ließmann, Institut für Endlagerforschung für fruchtbare Gespräche bei der Entwicklung dieser Experimentfolge. Im Dialog mit Lehrkräften, so insbesondere Lisa Beermann und Christoph Ochs vom Gymnasium Ernestinum aus Rinteln, Dieter Glehn, Marienschule Hildesheim, Susanne Grätz, Steinbart-Gymnasium, Duisburg, und Falk Gierschner, Kaiser-Heinrich-Gymnasium, Bamberg, konnten wir unsere didaktischen Ansätze überprüfen. Für die schulinterne Vorbereitung danken wir Jens Heublein, Dientzenhofer-Gymnasium, Bamberg, Bernhard Ilseemann, Eduard-Stieler-Schule, Fulda, Gerd Lohrey, Ludwig-Geissler-Schule, Hanau, und L. Weidling, Fallstein-Gymnasium, Osterwieck.

7. Literatur

- [1] Henckens, M. L. C. M., van Ierland, E. C., Driessen, P. P. J., Worrell, E. (2016). Mineral Resources. Geological Scarcity, Market Price Trends and Future Generations. *Resources Policy* **49**, 102–111.
- [2] Buijs, B., and Sievers, H., (2012). Resource Security Risks in Perspective – Complexity and Nuance. Working Paper No. 33. EU Policy on Natural Resources.
- [3] Northey, S. A., Mudd, G. M., Werner, T. T. (2018). Unresolved Complexity in Assessments of Mineral Resource Depletion and Availability. *Nat Resour Res* **27/2**, 241–255.
- [4] Brinkmann et al. (2014). Umweltpädagogische Modellvorhaben zu Ressourcen- und Materialeffizienz. Workshop „Materialeffizienz und Recycling“ und „Werkstoffentwicklung im Schülerlabor Materialwissenschaften an der TU Clausthal“: Abschlussbericht.
- [5] Martens, H., Goldmann, D. (2016). Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Aufl. Springer, Wiesbaden.
- [6] Sicius, H. (2017). Zinkgruppe: Elemente der zweiten Nebengruppe. Eine Reise durch das Periodensystem. Springer Spektrum, Wiesbaden.
- [7] Grimes et al. (2008). Report on the Environmental Benefits of Recycling. Imperial College London.
- [8] Ernst, W. H. O. (2004). Aspects of Ecotoxicology of Heavy Metals in the Harz Region – A Guided Excursion.
- [9] Zhang, X., Yang, L., Li, Y., Li, H., Wang, W., Ye, B. (2012). Impacts of Lead/Zinc Mining and Smelting on the Environment and Human Health in China. *Environ Monit Assess* **184/4**, 2261–2273.
- [10] Bunge, R. (2016). Recycling ist gut, mehr Recycling ist besser – oder nicht? In: Recycling und Rohstoffe. Thomé-Kozmiensky, K. J., Goldmann, D. (Hrsg.). TK-Verl., Neuruppin, 79–93.
- [11] Nassar, N. T., Graedel, T. E., Harper, E. M. (2015). By-product Metals are Technologically Essential But Have Problematic Supply. *Science Advances* **1/3**, e1400180.
- [12] Witt, A. (2013). Elektrochemie. Ein neues Konzept zur schulischen Behandlung des Themas Elektrochemie. Dissertation. Universität Rostock.
- [13] Ivanov, I., Stefanov, Y., Noncheva, Z., Petrova, M., Dobrev, T., Mirkova, L., Vermeersch, R., Demaerel, J.-P. (2000). Insoluble Anodes Used in Hydrometallurgy. Part I. Corrosion Resistance of Lead and Lead Alloy Anodes. *Hydrometallurgy* **57/2**, 109–124.
- [14] Ivanov, I., Stefanov, Y., Noncheva, Z., Petrova, M., Dobrev, T., Mirkova, L., Vermeersch, R., Demaerel, J.-P. (2000). Insoluble Anodes Used in Hydrometallurgy. Part II. Anodic Behaviour of Lead and Lead Alloy Anodes. *Hydrometallurgy* **57/2**, 125–139.

Eingegangen am 12. September 2018

Angenommen am 10. November 2018

Online veröffentlicht am 14. Februar 2019